

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-125562

(43)Date of publication of application : 21.05.1993

---

(51)Int.Cl.	C23F 1/46
	C02F 1/70
	C02F 1/70
	C02F 9/00
	H05K 3/06

---

(21)Application number : 03-285030

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 30.10.1991

(72)Inventor : YAMAMOTO NORIHISA  
YABUTA KOICHI

---

### (54) TREATMENT OF WASTE ETCHANT OF FERRIC CHLORIDE SOLUTION

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To separate and recover heavy metals as much as possible and to regenerate a ferric chloride soln. by treating the mixture of the waste etchant from the production of electronic parts and the waste etchant of a shadow mask that is the waste ferric chloride soln. contg. the valuable heavy metals such as copper, chromium and nickel as the object.

**CONSTITUTION:** A waste ferric chloride soln. is added with a specified amt. of iron material and controlled to pH<1.5 to deposit and remove copper in the first stage. The soln. is mixed with a specified amt. of iron material and controlled to pH 1 to 3 to deposit and remove chromium in the second stage. The soln. is mixed with a specified amt. of the iron powder produced from Hoeganes ore and controlled to pH<3.5 to deposit and remove nickel in the third stage. The soln. treated in the third stage is chlorinated to regenerate ferric chloride in the fourth stage. Consequently, the valuable heavy metals are separated and removed, and the ferric chloride soln. is regenerated at a low cost.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Sufficient quantity of iron material required to return the ferric chloride in liquid to ferrous chloride, and return a copper ion to metal copper is added to the etching waste fluid of the ferric chloride containing copper, nickel, and chromium. The first process which carries out heating churning and carries out solid liquid separation of the copper which copper was deposited and deposited, The second process which adds iron material to the liquid which passed through the first process, carries out heating churning, and the chromium in liquid is settled and carries out solid liquid separation of these settlings, The third process which adds ferric chloride liquid or a hydrochloric acid, carries out heating churning, and the nickel in liquid is settled and carries out solid liquid separation of these settlings while adding iron material to the liquid which passed through the second process, The approach of the etching waste fluid of the ferric chloride liquid characterized by having the fourth process which chlorinates the liquid which passed through the third process and reproduces ferric chloride liquid.

[Claim 2] The approach of the etching waste fluid of the ferric chloride liquid with which the amount of the iron material added to liquid at the first process is characterized by being equimolar in general in claim 1 to the sum total of iron quantity required to return the ferric chloride contained in etching waste fluid to ferrous chloride, and iron quantity required to return the copper ion contained in etching waste fluid to metal copper.

[Claim 3] The approach of the etching waste fluid of the ferric chloride liquid which replaces with the third process of claim 1, adds the iron material which carried out surface treatment beforehand with ferric chloride liquid or a hydrochloric acid to the liquid which passed through the second process, carries out heating churning, and is characterized by performing the third process which the nickel in liquid is settled and carries out solid liquid separation of these settlings.

[Claim 4] The iron material added into liquid in the third process of claim 1 thru/or either of 3 is the approach of the etching waste fluid of the ferric chloride liquid characterized by adding in 2 steps, the early stages of all the processing periods of this third process, and a middle stage.

[Claim 5] It is the third process of claim 1 thru/or either of 4 N2 Approach of the etching waste fluid of the ferric chloride liquid characterized by carrying out under a gas ambient atmosphere.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the approach of removing and collecting the heavy metal contained in this waste fluid especially copper, chromium, and nickel out of the waste fluid of the ferric chloride liquid used for etching processing, and the approach which reproduces etching waste fluid as ferric chloride liquid in a list in addition to this.

[0002]

[The background and Prior art] of invention Etching processing of recent years and a printed wired board, and etching processing of the shadow mask in color television, Or the ferric chloride liquid (these etching processing liquid is only written as "ferric chloride liquid" below) used for etching processing of the leadframe of IC etc. With development of electronic industry etc., the amount used is increasing quickly every year, and development of the technique of processing the etching waste fluid produced in large quantities in connection with this, or the technique which carries out reuse of the liquid after processing more positively is becoming important.

[0003]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL FIELD

---

[Industrial Application] This invention relates to the approach of removing and collecting the heavy metal contained in this waste fluid especially copper, chromium, and nickel out of the waste fluid of the ferric chloride liquid used for etching processing, and the approach which reproduces etching waste fluid as ferric chloride liquid in a list in addition to this.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

PRIOR ART

---

[The background and Prior art] of invention Etching processing of recent years and a printed wired board, and etching processing of the shadow mask in color television, Or the ferric chloride liquid (these etching processing liquid is only written as "ferric chloride liquid" below) used for etching processing of the leadframe of IC etc. With development of electronic industry etc., the amount used is increasing quickly every year, and development of the technique of processing the etching waste fluid produced in large quantities in connection with this, or the technique which carries out reuse of the liquid after processing more positively is becoming important.

[0003] By the way, there are the following problems with the processing (it is written as "ferric chloride waste fluid" below) and regeneration of waste fluid which are produced by using ferric chloride liquid for etching processing. The matter (heavy metal) which one of them is eluted from the property top of actuation of etching processing and an etched ingredient, and is contained in the waste fluid changes with classes of ingredient for etching. And it is rare that the art of a heavy metal of a certain kind is applicable like the art of the heavy metal of other classes, When the number of the heavy metal contained in waste fluid is not one and two or more kinds (for example, both copper and nickel), for example, two kinds, are included, or when the heavy metal of varieties is contained further Even if it uses an approach effective in removal of the heavy metal (for example, copper, chromium, nickel) of a single class, and recovery, suitable removal cannot be performed in many cases.

[0004] Furthermore, if it does not control that iron deposits collectively in case another important problem in processing of the ferric chloride waste fluid after etching processing removes the heavy metal contained, it also has increase in quantity of a sludge, and the point that the ferric chloride liquid to reproduce decreases and effective processing in industrial semantics cannot be realized again.

[0005] Since it has such various problems, various proposals are made for processing of ferric chloride waste fluid from the former. In ancient times as a conventional technique known as the approach of the heavy-metal removal in waste fluid, the method of settling as a hydroxide the heavy metal from which it is going to remove the heavy metal in etching waste fluid with an alkali neutralization process, and filtering and removing it is learned, and this is easy to process and excellent in the point that most heavy metal in waste fluid is removable. However, there are recovery of a valuable metal not being performed, since these cannot be separated and collected on the other hand even if there is two or more kinds of heavy metal under precipitation, and a difficulty that there is much consumption of alkali and many amounts of sludges are also.

[0006]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

EFFECT OF THE INVENTION

---

[Effect of the Invention] According to this invention approach, it dissociates and can collect from the etching waste fluid of the ferric chloride containing copper, chromium, and nickel so that such valuable heavy metal can be reused, and it is effective in ferric chloride liquid being reproducible to low cost.

[0059] Moreover, compared with the case where the facility for being able to realize the increase in efficiency of processing of ferric chloride waste fluid and communalization of a facility, and processing each etching waste fluid is formed, since the etching waste fluid used in various fields can be processed collectively according to this invention approach, when realizing industrial operation, it is very useful.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL PROBLEM

---

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since it is not economically advantageous, it is very useful industrially to form respectively the facility which produces in these each field and which processes according to an individual for every waste fluid, and reproduces ferric-chloride liquid in a place about the ferric-chloride waste fluid which produces as waste fluid in the electronic-parts manufacture field which etches the above circuit patterns, and produces by etching processing of the shadow mask in color television, if the technique which carries out batch processing of the ferric-chloride waste fluid in various fields is realizable.

[0014] However, separation recovery of these is carried out from the ferric chloride waste fluid which bundles up the ferric chloride waste fluid eluted by copper substrate etching, and the ferric chloride waste fluid eluted by etching of metallic materials, such as stainless steel and a nickel alloy (42 alloys, umber), for example, contains copper, chromium, and three sorts of valuable heavy metal of nickel on hundreds thru/or the level of tens of thousands of ppm, and the proposal of the approach of moreover reproducing ferric chloride liquid is not made conventionally.

[0015] It is because separation of each heavy metal collected even if it combines simply the above-mentioned conventional method which removes this from the ferric chloride waste fluid containing one kind of heavy metal by metal reduction is difficult for a valuable metal called the copper, chromium, and nickel with which this is contained in ferric chloride waste fluid and regeneration of ferric chloride liquid cannot be effectively realized on a scale of being industrial.

[0016] For example, by the approach of above-mentioned JP,60-8979,B which removes chromium alternatively, if the law is applied when waste fluid contains copper in coincidence, separation recovery of copper and chromium is difficult, and it not only needs complicated actuation in which caustic-alkali-of-sodium addition adjusts addition of the 2nd iron ion, and the waste fluid of pH<1 to pH 1.7-4.5, but it cannot separate and collect these from the ferric chloride waste fluid containing copper and chromium. Moreover, there is same problem also by the approach of JP,60-8980,B which makes an iron oxide generate by blowing oxygen until it is set to pH 1.5-3.5, while making iron material exist in ferric chloride waste fluid.

[0017] The approach of JP,62-191428,A which makes applicable to removal the approach and nickel of JP,60-34501,B which carries out deposit removal of the copper on condition that pH 2-4 is not taking into consideration the case where other heavy metal is contained in coincidence, either.

[0018]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

MEANS

---

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, this invention person completed this invention which makes the contents the approach of the etching waste fluid indicated to each claim of a claim.

[0024] In order for the approach of this invention to return the copper ion in liquid and to deposit it as metal copper while it returns the ferric chloride which exists in ferric chloride waste fluid as the 1st step and makes it ferrous chloride The first process which deposits and carries out solid liquid separation of the metal copper, without performing actuation which feeds the iron material of sufficient amount required for a reaction into this etching waste fluid, and carries out heating churning, and settling chromium, It consists of the second process which iron material is fed into the liquid which passed through the first process, and the chromium in liquid is settled, and carries out solid liquid separation, the third process which iron material is fed into the liquid which passed through the second process, and nickel is settled, and carries out solid liquid separation of this, and a process which chlorinates the liquid which passed through the third process and is reproduced as ferric chloride liquid.

[0025] Although it is also possible to add the whole quantity and to carry out at once the iron material fed into liquid, as for the third process in the above-mentioned approach, it is desirable to divide into two at the time of the start of overall reaction time amount and abbreviation middle, or to divide more than it, and to supply. Although the rate divided into two is not limited, it can divide the iron material to be used in general equally, and it can be used for it. The first stage and middle (at for example, the all processing periods' time amount progress [ about 40 - 60% of ] time) are chosen preferably. [ in / as mentioned above / in the stage of addition of the iron material in the case of dividing an addition time into two / all the processing periods of the third process ]

[0026] As for the iron material added in the third process, it is desirable to supply, after making ferric chloride liquid contact before supplying to liquid. the front face of the iron material thrown in by this is activated -- having -- advance of a reaction -- quickness -- it is because it becomes smooth.

[0027]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## EXAMPLE

[Example] An example explains this invention to a detail further below.

[0038] an example 1 (1) -- 1500g of ferric chloride waste fluid of pH<=0 containing the first process ferric chloride liquid (20.3%), ferrous chloride liquid (17.5%), copper (10850 ppm), chromium (606 ppm), and nickel (15317 ppm) -- the piece of iron -- after teaching 67g and carrying out heating churning at 70 degrees C for 3 hours, it filtered by quantitative-filter-paper 5B.

[0039] The contents of the copper in filtrate, chromium, and nickel were (582 ppm) and (14952 ppm), respectively (4 ppm), and were pH=1.4.

[0040] At this process, 99% or more of copper was recoverable, controlling precipitate of chromium.

[0041] (2) the second process -- a degree -- 1522g of this filtrate -- 10g of ferric chloride liquid, and the new piece of iron -- 22g was taught and it filtered by quantitative-filter-paper 5B after 3-hour heating churning at 70 degrees C. The contents of the copper in filtrate, chromium, and nickel were (34 ppm) and (14380 ppm), respectively (abbreviation 0), and were pH=2.7.

[0042] At this process, most chromium in waste fluid was recoverable.

[0043] To the third process, next 727g of this filtrate, with another container, beforehand (3) 35g of ferric chloride liquid, The object which mixed 13g (the porosity manufactured from HEGANESU ore, the iron powder of needle crystal, 150 meshes; product made from HEGANESU GADERIUSU) of M-100 iron powder is prepared. In nitrogen-gas-atmosphere mind, heating churning was carried out at 70 degrees C for 14 hours, and after 14-hour progress, what mixed the 13g of the M-100 above-mentioned iron powder with 35g of ferric chloride liquid with another container beforehand again was taught, and it reacted for further 10 hours, considered as termination, and filtered with 5B quantitative filter paper. The contents of the copper in filtrate, chromium, and nickel were (0 ppm of abbreviation), and (48 ppm), respectively (0 ppm), and were pH=3.4.

[0044] At this process, most nickel in waste fluid was recoverable.

[0045] (4) The liquid which passed through the fourth process [ third ] of a process was chlorinated by the known approach, and the ferric chloride liquid for etching processing was reproduced.

[0046] The presentation of this liquid was as in the following table 1.

[0047]

[Table 1]

表 1

塩化第2鉄	4 4 %
塩化第1鉄	0 %
銅	0 p p m
クロム	0 p p m
ニッケル	4 1 p p m

[0048] In addition, in the third process, when same actuation was performed without using ferric chloride liquid, the nickel content in the obtained filtrate was 7478 ppm.

[0049] According to the example 1, it was operated except having changed into KIP225M (100> mesh: Kawasaki Steel Corp. make) the iron powder used in the third process of example 2 example 1. The presentation of playback ferric chloride liquid was as in the following table 2.

[0050]

[Table 2]

表 2

塩化第 2 鉄	4 4 %
塩化第 1 鉄	0 %
銅	0 p p m
クロム	1 p p m
ニッケル	2 3 2 5 p p m

[0051] In addition, the nickel in the filtrate obtained when ferric chloride liquid was not used in the third process was 9778 ppm.

[0052] 700g of ferric chloride waste fluid containing example 3 ferric chloride (19.9%), ferrous chloride (18.1%), copper (12050 ppm), chromium (1930 ppm), and nickel (13400 ppm) -- the piece of iron -- the filtrate from which 31g was taught, it filtered after the 3-hour reaction at 70 degrees C, and copper be removed -- obtaining -- a degree -- the piece of iron -- 10g be taught and the filtrate from which it filtered after the 3-hour reaction at 70 degrees C, and chromium be removed further be obtained

[0053] 10g of hydrochloric acids and 11g (M-100) of iron powder were taught to 650g (copper; 0 ppm, chromium;21ppm, and nickel;13520ppm are included) of this filtrate 35%, and heating churning was carried out at 70 degrees C. The object which carried out mixed processing of the 10g of the above-mentioned 35% hydrochloric acids and the 11g (M-100) of the iron powder was beforehand prepared further with another container after 24-hour progress, and the reaction was continued for 24 hours.

[0054] The nickel after reaction termination and in the filtrate filtered and obtained by quantitative-filter-paper 5B was 64 ppm.

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-125562

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 1/46		7179-4K		
C 0 2 F 1/70	C C Y			
	C C Z A	9045-4D		
9/00	Z	6647-4D		
H 0 5 K 3/06	M	6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-285030

(22)出願日 平成3年(1991)10月30日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 山本 範壽

山口県熊毛郡熊毛町大字呼坂1029番地の1

(72)発明者 藪田 晃一

山口県徳山市大字戸田上押田1660番地の13

(74)代理人 弁理士 本多 小平 (外4名)

(54)【発明の名称】 塩化第2鉄液のエッチング廃液の処理法

(57)【要約】

【目的】 電子部品製造分野におけるエッチング廃液やシャドーマスクのエッチング廃液を混合して一括処理する目的で、銅、クロム、ニッケルという有価な重金属を含む塩鉄廃液を対象として、これらの重金属をできるだけ分離して回収しながら、しかも塩鉄液を再生する。

【構成】 塩鉄廃液に鉄材を所定量加え、pH<1.5の条件で銅を析出除去する第一の工程と、鉄材を所定量加え、pH1~3の条件でクロムを沈殿除去する第二の工程と、ヘガネス鋳から製造される鉄粉を所定量加え、pH<3.5の条件でニッケルを沈殿除去する第三の工程と、第三の工程を経た液を塩素化して塩化第2鉄を再生する第四の工程を行なう。これにより、有価重金属の分離回収と塩鉄液の再生が安価に得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅、ニッケル、クロムを含有する塩化第2鉄のエッチング廃液に、液中の塩化第2鉄を塩化第1鉄に還元しかつ銅イオンを金属銅に還元するのに必要十分な量の鉄材を加え、加熱攪拌して銅を析出させ、析出した銅を固液分離する第一の工程と、

第一の工程を経た液に鉄材を加え、加熱攪拌して液中のクロムを沈殿させ、この沈殿物を固液分離する第二の工程と、

第二の工程を経た液に鉄材を加えると共に塩化第2鉄液又は塩酸を加え、加熱攪拌して液中のニッケルを沈殿させ、この沈殿物を固液分離する第三の工程と、

第三の工程を経た液を塩素化して塩化第2鉄液を再生する第四の工程と、

を備えたことを特徴とする塩化第2鉄液のエッチング廃液の処理法。

【請求項2】 請求項1において、第一の工程で液に加える鉄材の量が、エッチング廃液に含まれる塩化第2鉄を塩化第1鉄に還元するのに必要な鉄量、及びエッチング廃液に含まれる銅イオンを金属銅に還元するのに必要な鉄量の合計に対して概ね等モルであることを特徴とする塩化第2鉄液のエッチング廃液の処理法。

【請求項3】 請求項1の第三の工程に代え、第二の工程を経た液に塩化第2鉄液又は塩酸で予め表面処理した鉄材を加え、加熱攪拌して液中のニッケルを沈殿させ、この沈殿物を固液分離する第三の工程を行なうことを特徴とする塩化第2鉄液のエッチング廃液の処理法。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかの第三の工程において、液に加える鉄材は、該第三の工程の全処理期間の初期と中間時期の2回に分けて加えることを特徴とする塩化第2鉄液のエッチング廃液の処理法。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかの第三の工程を、N<sub>2</sub>ガス雰囲気下で行なうことを特徴とする塩化第2鉄液のエッチング廃液の処理法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エッチング処理に使用した塩化第2鉄液の廃液中から、この廃液に含まれる重金属、特に銅、クロム及びニッケルを除去し回収する方法、並びにこれに加えてエッチング廃液を塩化第2鉄液として再生する処理法に関するものである。

## 【0002】

【発明の背景と従来の技術】近年、プリント配線板のエッチング処理やカラーテレビにおけるシャドウマスクのエッチング処理、あるいはICのリードフレーム等のエッチング処理に使用される塩化第2鉄液（以下単にこれらのエッチング処理液を「塩鉄液」と略記する）は、電子工業等の発展に伴ってその使用量が年々急速に増大しており、これに伴って大量に生ずるエッチング廃液を処理する技術、あるいはより積極的に処理後の液を再生利

用する技術の開発が重要となってきた。

【0003】ところで塩化第2鉄液をエッチング処理に使用することによって生ずる廃液の処理（以下「塩鉄廃液」と略記する）や再生処理に伴って、次のような問題がある。その一つはエッチング処理という操作の性質上、被エッチング材料から溶出してその廃液に含まれる物質（重金属）がエッチング対象材料の種類により異なっていて、しかもある種の重金属の処理方法を他の種類の重金属の処理方法に同様に適用できることは稀であることと、廃液に含まれる重金属が一種類でなく複数種類、例えば二種類（例えば銅とニッケルの両方）が含まれる場合や更に多種類の重金属が含まれる場合に、単一種類の重金属（例えば銅やクロム、ニッケル）の除去、回収に有効な方法を用いても適当な除去ができないことが多い。

【0004】更にまた、エッチング処理後の塩鉄廃液の処理におけるもう一つの重要な問題は、含まれる重金属を除去する際において、鉄が併せて析出することを抑制しないと、スラッジの増量とか、再生する塩化第2鉄液が少なくなって工業的な意味での有効な処理を実現できないという点もある。

【0005】このような種々の問題をもつために塩鉄廃液の処理には従来から様々な提案がされている。廃液中の重金属除去の方法として知られる従来技術としては、古くは、エッチング廃液中の重金属をアルカリ中和法によって、除去しようとする重金属を水酸化物として沈殿させ濾過して除去する方法が知られていて、これは、処理が簡単で、廃液中の重金属の殆どを除去できる点で優れている。しかし反面、沈殿中の重金属が複数種類あってもこれらを分離、回収できないために有価金属の回収ができないこととや、アルカリの消費量が多くスラッジ量も多いという難点がある。

【0006】また電子工業分野に関連して、フォトレジストで表面を覆った基板に回路パターンを露光しエッチング処理する際に生ずる銅を含む廃液を、金属鉄や鉄製フィルターで析出除去するイオン交換法と言われる処理技術（特開昭47-29236号や特開昭48-67137号など）が知られているが、この方法は、銅のエッチング廃液以外には適用できない。

【0007】更に、電解により陰極側でエッチング廃液中の重金属を析出させる方法も提案（例えば特開昭51-508368号）されている。これは、上記アルカリ中和法のようなアルカリの多量添加が必要ないことや、廃液中の有価金属を回収出来る点で優れているが、反面、陽極で有毒なCl<sub>2</sub>がガスが発生するという問題と、対象廃液が鉄イオンを多量に含んだ塩鉄廃液であるため、イオン化傾向の関係から鉄よりも卑な金属（例えばクロム）は除去できないという欠点がある。この問題改善のため、陽極側に苛性ソーダなどのアルカリを添加してCl<sub>2</sub>を中和し、陰極側で重金属を析出させる隔膜電

解法(特開昭51-23447号、あるいは特開昭53-34639号)も提案されているが、この方法でも鉄元素よりも卑な金属元素の除去ができないだけでなく、エッチング廃液の再生効率が低くなるという別の問題があり、工業的には実施されていない。更にまた、この隔膜電解法を改良した技術として隔膜に陰イオン交換膜を使用する方法も提案(例えば特開昭61-104092号)されているが、実施技術としては設備費等の面で難がある。

【0008】また更に、塩鉄廃液中から鉄イオンを選択的に抽出する溶媒抽出法に分類される方法(特開昭53-90423号、特開昭59-196723号、特開昭59-219471号など)も提案されている、この方法はZn, Cr, Ni等の重金属の除去効率に優れているが、抽出に相当量の水を必要として再生液の濃度が薄くなるため塩鉄液の再生法としては適さず、また排水処理設備が必要になるため工業的な実施には不向きであるし、重金属回収のためには更に回収設備が必要になるという欠点がある。

【0009】以上のように塩鉄液の再生を主目的として従来提案されている種々のエッチング廃液の処理技術は、夫々、技術上の欠点や未だ不十分な点が数多く指摘され、工業的な実施には適していない。

【0010】上記のような従来技術とは別に、塩鉄液のエッチング廃液の再生と、これに含まれる有価な重金属を析出、沈殿、吸着等により回収する方法(なお上記した種々の従来技術と区別するために、以下の説明では「金属鉄還元法」という)が提案され、除去効率に優れている特質と併わせて注目されている。

【0011】金属鉄還元法の操作原理は、塩化第2鉄のエッチング廃液に対し鉄源を添加することにより還元作用を与える工程と、この還元で鉄と他の重金属を沈殿析出させる工程とを組み合わせたものである。しかし実際の反応としては、析出、沈殿、共沈、吸着等々が複雑に絡み合っているために、その反応機構は必ずしも明らかとなっておらず、またこの技術が適用されるエッチング廃液は、塩化第2鉄とこれが還元された塩化第1鉄は勿論の他、被エッチング材料(例えばIC基板やシャドウマスク等)成分に由来した重金属塩化物を含み、鉄と共存する特定重金属のイオン化傾向や化学的性質に違いがあり、全ての重金属について共通した処理が適用できない。このため「金属鉄還元法」に関しては、塩鉄液のエッチング廃液が一種類の重金属を含む場合や、複数種類の重金属を含む場合の夫々につき、従来から様々な提案がされている。

【0012】従来提案されている金属還元法のうちで、鉄以外に他の一種の重金属を含有する塩鉄廃液を対象としたものでは、他の重金属がクロムであるもの(特公昭60-8979号、特公昭60-8980号)、他の重金属が銅であるもの(特公昭60-34501号)、他

の重金属がニッケルであるもの(特開昭62-191428号)の提案があり、また鉄以外に二種以上の重金属が含有される塩鉄廃液を対象としたものとしては、特公昭57-37533号、特公昭56-36127号、特公昭61-44814号、特公昭63-66908号がある。また特に二種類の重金属を特定したものとしては、クロムとニッケルに関する特開昭62-192558号、銅とニッケルに関する特開平1-167235号の提案がある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】ところで、例えば上記のような回路パターンのエッチングを行なう電子部品製造分野における廃液として生じ、またカラーテレビにおけるシャドウマスクのエッチング処理によって生ずる塩鉄廃液について、これらの各分野で生ずる廃液毎に個別に処理して塩鉄液を再生する設備を各々設けることは経済的に有利でないから、種々の分野における塩鉄廃液を一括処理する技術が実現できれば工業的にはきわめて有益である。

【0014】しかし銅基板エッチングにより溶出した塩鉄廃液と、ステンレス、ニッケル合金(42アロイ、アンバー)等の金属材料のエッチングにより溶出した塩鉄廃液を一括し、例えば銅、クロム及びニッケルの三種の有価な重金属を数百乃至数万ppmのレベルで含有する塩鉄廃液からこれらを分離回収し、しかも塩鉄液を再生する方法の提案は従来されていない。

【0015】これは、塩鉄廃液に含まれる銅、クロム及びニッケルという有価金属は、一種類の重金属を含む塩鉄廃液から金属還元法でこれを除去する上述の従来法を単純に組合わせても、回収される個々の重金属の分離が困難で、塩鉄液の再生処理を工業的な規模で効果的に実現できないからである。

【0016】例えばクロムを選択的に除去する上記特公昭60-8979号の方法では、第2鉄イオンの添加と、 $\text{pH} < 1$ の廃液を苛性ソーダ添加により $\text{pH} 1.7 \sim 4.5$ に調整するという煩雑な操作を必要とするだけでなく、廃液が銅を同時に含むような場合に同法を適用すると銅とクロムの分離回収が困難で、銅とクロムを含む塩鉄廃液からこれらを分離して回収することが出来ない。また塩鉄廃液に鉄材を存在させると共に $\text{pH} 1.5 \sim 3.5$ になるまで酸素を吹き込むことで酸化鉄を生成させる特公昭60-8980号の方法でも同様の問題がある。

【0017】 $\text{pH} 2 \sim 4$ の条件で銅を析出除去する特公昭60-34501号の方法やニッケルを除去対象とする特開昭62-191428号の方法も、同時に他の重金属が含まれる場合を考慮していない。

【0018】このように、従来の塩鉄廃液から一種類の特定重金属を除去する方法は、鉄材の投入と、 $\text{pH}$ 調整の操作により鉄以外の不純物を除去する点において共通

10

20

30

40

50

しているが、複数の重金属を別々に分離して廃液中から除去回収する方法には適用できないし、これらの個々の方法を組み合わせても、目的とする複数重金属の個別回収はできない。

【0019】また、複数種類の重金属の個別回収という観点から例えばクロムとニッケルを含有する塩鉄廃液の再生処理法として提案されている特開昭62-192558号の方法では、pH1程度でクロムを除去した後ニッケルを除去する二段工程を行なうが、更に銅が含まれている場合が考慮されておらず、同方法をクロム、ニッケル及び銅を含む塩鉄廃液の処理に適用すると、特に銅とクロムの分離回収が出来ない。一方銅とニッケルを含有する塩鉄廃液の分離回収法として提案されている特開平1-167235号では、pH0~1で銅を先に析出除去した後、鉄材を粉砕する操作を行ないながらニッケル除去を行なう方法が提案されているが、工業的な設備で強度な攪拌を行なうことは適当でないし、クロムを併せて含有する場合についても考慮されていない。

【0020】多数種類の重金属を含有する塩鉄廃液を再生する場合に、重金属を別々に分離回収しながら塩鉄液を再生することの難しさは、多数種類の重金属を含む塩鉄廃液を処理する目的の提案、例えば特公昭61-44814号、特公昭57-37533号、特公昭56-36127号、特公昭63-66908号等の方法の提案において、「金属鉄還元法」を用いながらこれらの重金属を濾滓として一括除去する方式が採用されていることから理解される。

【0021】本発明者は、以上のような従来技術の現状に鑑み、代表的には、電子工業分野から生ずる塩鉄廃液とシャドーマスクのエッチング処理から生ずる塩鉄廃液を混合して一括処理する場合に考えられる銅、クロム及びニッケルを含有する塩鉄廃液を対象として、有価重金属をできるだけ別々に分離して回収しながら、塩鉄液を効率よく再生することを課題として鋭意検討を重ねた。

【0022】かかる観点から提供される本発明の目的は、銅、クロム及びニッケルを含有する塩化第2鉄のエッチング廃液から、高純度でこれらの重金属を出来るだけ分離しながら、かつ高収率で塩化第2鉄液を再生できる方法を提供することにある。また本発明の別の目的は、上記エッチング廃液から有価な金属の再利用を可能とするように銅、クロム及びニッケルを分離して回収することに加えて、塩鉄廃液を塩鉄液に再生する費用を安価にできる方法を提供することにある。

【0023】

【課題を解決する手段】上記目的を達成するために本発明者は、特許請求の範囲の各請求項に記載したエッチング廃液の処理法を内容とする本発明を完成した。

【0024】本発明の方法は、その第1段階として塩鉄廃液中に存在する塩化第2鉄を還元して塩化第1鉄にすると共に液中の銅イオンを還元して金属銅として析出さ

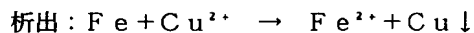
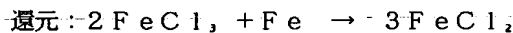
せるために、反応に必要な十分な量の鉄材を該エッチング廃液に投入して加熱攪拌する操作を行ない、クロムを沈殿させることなく金属銅を析出して固液分離する第一の工程と、第一の工程を経た液に鉄材を投入して、液中のクロムを沈殿させて固液分離する第二の工程と、第二工程を経た液に鉄材を投入しニッケルを沈殿させ、これを固液分離する第三の工程と、第三の工程を経た液を塩素化して塩化第2鉄液として再生する工程とからなる。

【0025】上記方法における第三の工程は、液に投入する鉄材を一度に全量を加え実施することも可能であるが、全反応時間の始めと約中間の時点で2分割してあるいはそれ以上に分割して投入することが好ましい。2分割する割り合いは、限定されるものではないが、使用する鉄材を概ね均等に分割して用いることができる。添加時点をつに分ける場合の鉄材の添加の時期は、上述のように第三の工程の全処理期間における初期と中間（例えば全処理期間の40~60%程度の時間経過時点）が好ましく選択される。

【0026】第三の工程において添加される鉄材は、液に投入する前に塩化第2鉄液に接触させてから投入することが好ましい。これによって投入する鉄材の表面が活性化されて反応の進行が迅速、円滑となるからである。

【0027】本発明の方法において、添加した鉄材と塩化第2鉄を反応させて塩化第1鉄に変える第一の工程で使用する鉄材は、金属鉄であれば特に限定されるものではなく、一般的には表面積の大きな鉄片が経済的である。但し過度な反応を抑制するためには鉄粉は表面積が大き過ぎて好ましくない。したがってこの第一の工程では好ましくは鉄片が使用され、これをエッチング廃液に含まれている塩化第2鉄を塩化第1鉄に還元するのに必要な量、及び該エッチング廃液に含まれている銅イオンを金属銅に還元するのに必要な量の合計に対し当モルが用いられる。この鉄片を添加した液は、50~90℃、好ましくは70~90℃の温度で攪拌しながら、pH<1.5、好ましくはpH0.5~1.2に保って反応を1~15時間、好ましくは1~5時間程度行なわせ、ニッケル、クロムの沈殿を抑制し、液中銅イオンの99%以上を下記式に従って析出（脱Cu反応）、回収することができる。

【0028】



上記反応においてpHが1.5を越えると、クロムの沈殿を生ずる傾向となるので好ましくない。この第一の工程においては、銅は、添加した鉄片の表面を覆うように生ずるために反応継続が阻害される傾向があるので、鉄片表面に析出した銅に剥離作用を与えて鉄表面を露出させる程度の攪拌を行なうことが望ましい。上記の反応は空気雰囲気あるいは窒素ガス雰囲気下で行なうことができる。

【0029】第一の工程で濾別回収された銅含有スラッジは銅の含有量が高く有価物として工業的に再利用できる。

【0030】本発明方法の第二の工程は、新たな鉄材を液に添加し、pHを1~3に保って行なわれる。この第二の工程で使用される鉄材は金属鉄であれば特に限定されるものではなく、表面積の大きな鉄片が経済的であるが、上記第一工程の場合と同様の理由で鉄粉でなく鉄片を用いることが好ましい。使用する鉄材の量はエッチング廃液中に含有されている銅とクロムの量にもよるが、通常第一の工程で使用される鉄材の量に比べて半分程度ないしそれより若干少ない程度で足りる。鉄片を添加した液は、pHを1~3に保ち、50~90℃、好ましくは70~90℃の温度で、攪拌しながら反応を1~15時間、好ましくは1~5時間程度行なわせニッケル以外のクロムの沈澱(脱Cr反応)を行なわせることができ、濾別により、液中クロムの95%以上をスラッジとして除去することができる。液のpHが1未満ではクロムの除去率が低下する傾向となるとともに、pHが3を越えると塩鉄液のロスが増す傾向となり好ましくない。

【0031】この反応は空気雰囲気あるいは窒素ガス雰囲気下で行なうことができる。

【0032】本発明方法の第三の工程においては、新たな鉄材を液に添加することに加えて、また塩化第2鉄液を添加する。鉄材としては、多大な量を必要とすることや粉碎処理を行なうことの無駄をなくすために鉄粉を使用することが好ましく、特に多孔質、針状結晶で表面積が大である鉄粉が適している。本発明者の検討によればヘガネス鉱より製造された多孔質、針状結晶の鉄粉(M-100)が最適である。電解鉄粉はこれと同等の効果をもたらすが非常に高価であるためコストがかさみ工業的には有利でない。

【0033】本発明の第三の工程は鉄材を予め塩化第2鉄溶液で処理した後添加する次のような態様でも実施できる。すなわち反応促進剤として使用される所定量の塩化第2鉄液(又は塩酸)と、この(塩化第2鉄液を第1鉄に変えるに必要な鉄材)+(ニッケルに対して1倍モルの鉄材)とを、予め別容器に混合反応しておいた物を銅、クロムを除去した濾液に仕込み、液をpH<3.5に保ち、液温度70℃となるように例えば14時間加熱攪拌し、その後、同量、同操作を行なって更に例えば10時間反応させた液を濾過することによりニッケルを液中から除去できる。得られたニッケルスラッジはニッケル純度が高く有価にて売却できる。攪拌は鉄材同士の衝突で鉄材表面に析出したニッケルを除去し、新たな鉄材表面を出させる上で重要である。また反応雰囲気は、溶解防止のために酸素を遮断することが必要である。またこのニッケル除去工程では反応促進剤(塩化第2鉄液又は塩酸)を使用することが重要である。これは塩化第1鉄のみの液では反応が不十分で、反応促進剤を使用しな

い場合はニッケル除去率は低く、また鉄材表面のよりよい活性化が達成できないためである。

【0034】また仕込方法は予め反応促進剤と鉄材を別容器で混合しておいたスラリーを反応器に仕込む方法が好ましく採用される。

【0035】塩化第2鉄液単独では除去されたニッケルが再溶解する。特に鉄材の添加を少なくとも2回に分けて行なう場合には、後段の後仕込みの際にはこの仕込み方法が必要とされる。この二分割仕込方法は、一括仕込みよりもニッケル除去率が向上するため特に好ましい。

【0036】以上の工程を経て得た濾液は、塩素化を行なうことで塩化第2鉄液となり、再使用できる。

【0037】

【実施例】以下本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【0038】実施例1

(1) 第一の工程

塩化第2鉄液(20.3%)、塩化第1鉄液(17.5%)、銅(10850ppm)、クロム(606ppm)、ニッケル(15317ppm)を含むpH≤0の塩鉄廃液1500gに、鉄片67gを仕込み、70℃で3時間加熱攪拌した後、定量濾紙5Bで濾過した。

【0039】濾液中の銅、クロム、ニッケルの含有量はそれぞれ(4ppm)、(582ppm)、(14952ppm)であり、pH=1.4であった。

【0040】この工程で、クロムの沈殿を抑制しつつ銅の99%以上を回収することができた。

【0041】(2) 第二の工程

次にこの濾液1522gに、塩化第2鉄液10gと、新たな鉄片22gを仕込み、70℃で3時間加熱攪拌後、定量濾紙5Bで濾過した。濾液中の銅、クロム、ニッケルの含有量はそれぞれ(略0)、(34ppm)、(14380ppm)で、pH=2.7であった。

【0042】この工程で、廃液中のクロムの殆どを回収できた。

【0043】(3) 第三の工程

次にこの濾液727gに、予め別容器にて塩化第2鉄液35gと、M-100鉄粉(ヘガネス鉱より製造された多孔質、針状結晶の鉄粉、150メッシュ;ヘガネス・ガデリウス社製)13gを混合しておいた物を仕込み、窒素雰囲気にて、70℃で14時間加熱攪拌し、14時間経過後、再び予め別容器にて塩化第2鉄液35gと上記M-100鉄粉13gを混合しておいたものを仕込み、更に10時間反応して終了とし、5B定量濾紙で濾過した。濾液中の銅、クロム、ニッケルの含有量はそれぞれ(0ppm)、(略0ppm)、(48ppm)で、pH=3.4であった。

【0044】この工程で、廃液中のニッケルの殆どを回収できた。

【0045】(4) 第四の工程



第三の工程を経た液を既知の方法で塩素化し、エッチング処理用の塩化第2鉄液を再生した。

【0046】この液の組成は、下記表1の通りであった。

【0047】

【表1】

表 1

塩化第2鉄	44%
塩化第1鉄	0%
銅	0ppm
クロム	0ppm
ニッケル	41ppm

【0048】なお第三の工程において、塩化第2鉄液を使用しないで同様の操作を行なったところ、得られた濾液中のニッケル含有量は7478ppmであった。

【0049】実施例2

実施例1の第三の工程において使用する鉄粉をK1P225M(100>メッシュ：川崎製鉄社製)に変更した以外は実施例1に準じて操作を行なった。再生塩化第2鉄液の組成は下記表2の通りであった。

【0050】

【表2】

表 2

塩化第2鉄	44%
塩化第1鉄	0%
銅	0ppm
クロム	1ppm
ニッケル	2325ppm

【0051】なお第三の工程において塩化第2鉄液を使用しない場合に得られた濾液中のニッケルは9778p

pmであった。

【0052】実施例3

塩化第2鉄(19.9%)、塩化第1鉄(18.1%)、銅(12050ppm)、クロム(1930ppm)、ニッケル(13400ppm)を含む塩鉄廃液700gに、鉄片31gを仕込み70℃で3時間反応後、濾過して銅を除去した濾液を得、次に鉄片10gを仕込み70℃で3時間反応後、濾過して更にクロムを除去した濾液を得た。

10 【0053】この濾液(銅：0ppm、クロム：21ppm、ニッケル：13520ppmを含む)650gに、35%塩酸10gと鉄粉(M-100)11gを仕込み70℃で加熱攪拌した。24時間経過後、予め別容器にて上記35%塩酸10gと鉄粉(M-100)11gを混合処理しておいた物を更に仕込み、24時間反応を継続した。

【0054】反応終了後、定量濾紙5Bで濾過して得た濾液中のニッケルは64ppmであった。

【0055】実施例4

20 実施例1と同一条件で第一の工程及び第二の工程の反応を行ない、銅及びクロムを除去した濾液を得た。

【0056】この濾液(銅：0ppm、クロム：24ppm、ニッケル：14550ppmを含む)650gに、44%塩化第2鉄液70gと鉄粉(M-100)24gを仕込み70℃で24時間加熱攪拌した。

【0057】反応終了後、定量濾紙5Bにて濾過を行ない、得られた濾液中のニッケルは1164ppmであった。

【0058】

30 【発明の効果】本発明方法によれば、銅、クロム及びニッケルを含有する塩化第2鉄のエッチング廃液から、これらの有価な重金属を再利用できるように分離して回収でき、また塩化第2鉄液を低コストに再生できるという効果がある。

【0059】また本発明方法によれば、種々の分野において使用されたエッチング廃液を一括して処理できるので、塩鉄廃液の処理の効率化、設備の共通化が実現でき、個々のエッチング廃液を処理するための設備を設ける場合に比べて、工業的な実施を実現する上で極めて有益である。